DERWENT- 1985-166234

ACC-NO:

DERWENT- 198528

WEEK:

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: <u>Nickel</u>-based superalloy contg. oxygen-active elements -

subjected to high temp. oxidn. to give adherent,

protective coating

INVENTOR: BOURDEAU, R G

PATENT-ASSIGNEE: BOURDEAU, R G UNITED TECHNOLOGIES CORP[UNAC]

PRIORITY-DATA: 1983US-0565492 (December 27, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN	-IPC			
DE 3446180 A	July 4, 1985	N/A	017	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
FR 2557150 A	June 28, 1985	N/A	000					
GB 2152082 A	July 31, 1985	N/A	000					
IT 1178798 B	September 16, 1987	N/A	000					
JP 60159163 A	August 20, 1985	N/A	000					

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE		
DE 3446180A	N/A	1984DE-3446180	December	18,	1984
FR 2557150A	N/A	1984FR-0019769	December	24,	1984
GB 2152082A	N/A	1984GB-0031271	December	12,	1984
JP60159163A	N/A	1984JP-0281949	December	26,	1984

INT-CL C21D009/00, C22C001/00 , C22C019/03 , C23C008/10 ,

(IPC): C23F015/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3446180A

BASIC-ABSTRACT:

Super alloy component contg. at least 3% Al, at least 5%Cr, 0.01-0.9% of at least 1 from Y, Hf, La, Ce, Sc, Mg, Mn or mischmetal is subjected to a pre-oxidisation in a clean oxidising atmosphere at 649-1093 deg.C for 4-40 hours in order to build-up a surface protective layer based on aluminium oxide.

Pref. 2 elements from Y, Hf, La, Ce, Sc, Mg, Mn, or mischmetal are included in the alloy, esp. 0.01-0.5% Hf and Y. The individual amounts are 0.3-0.8 Hf and 0.01-0.09Y.

ADVANTAGE - The presence of oxygen-active elements stabilise the complete surface layer and prevent peeling-off of the coating during working conditions.

CHOSEN- Dwg.0/4

DRAWING:

TITLE- NICKEL BASED SUPERALLOY CONTAIN OXYGEN ACTIVE ELEMENT

TERMS: SUBJECT HIGH TEMPERATURE OXIDATION ADHERE PROTECT COATING

DERWENT-CLASS: M14 M26

CPI-CODES: M14-D01; M26-B08; M26-B08A; M26-B08C; M26-B08X;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1985-072676

® BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

[®] Offenl gungsschrift
[®] DE 3446180 A1

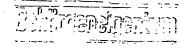
(5) Int. Cl. 4: C 22 C 1/00 C 21 D 9/00



DEUTSCHES PATENTAMT

(2) Aktenzeichen: P 34 46 180.9 (2) Anmeldetag: 18. 12. 84

3) Offenlegungstag: 4. 7.85



30 Unionsprioritāt: 32 33 33 27.12.83 US 565 492

(7) Anmelder:

United Technologies Corp., Hartford, Conn., US

(74) Vertreter:

Andrae, S., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 8000 München; Flach, D., Dipl.-Phys., 8200 Rosenheim; Haug, D., Dipl.-Ing.; Kneißl, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

@ Erfinder:

Bourdeau, Romeo G., Tequesta, Fla., US

(A) Verfahren zur Herstellung eines Superlegierungs-Gegenstands mit verbesserter Oxidationsbeständigkeit

Verfahren zur Verbesserung der Oxidations- und Warmkorrosions-Beständigkeit von Superlegierungs-Gegenständen des Typs, der sauerstoff-aktive Elemente enthält. Gegenstände aus derartigen Legierungen werden nach Reinigung ihrer Oberflächen in einer sauberen gesteuerten oxidierenden Umgebung bei erhöhter Temperatur voroxidiert. Diese Behandlung stellt sicher, daß der gebildete Oxidfilm dicht, haftend, schützend ist und im wesentlichen aus Aluminiumoxid besteht.



18. DEZ. 1984

Dipl.-Chem. Dr. Stefren AND:RAE Dipl.-Phys. Dieter FLACH Dipl.-Ing. Dietmar HAUG Dipl.-Chem. Dr. Richard KNEISSL PATENTANWÄLTE Steinstr. 44, D-8000 München 80

Anm: United Technologies Corporation Hartford, Ct. 06101, V.St.A.

Az.: 293 AS/sc

Verfahren zur Herstellung eines Superlegierungs-Gegenstands mit verbesserter Oxidationsbeständigkeit

Patentansprüche

- 1 1. Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands mit verbesserter Oxidationsbeständigkeit, der aus einer Superlegierung besteht, die wenigstens etwa 3% Aluminium, wenigstens etwa 5% Chrom und von etwa 0,01 bis etwa 0,9% wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe Y, Hf, La, Ce, Sc, Mg, Mn sowie Mischmetall enthält, wobei dieser Gegenstand eine saubere oxidfreie Oberfläche aufweist, dadurch gekennzeich net, daß es umfaßt
- Aussetzen des Gegenstandes einer sauberen oxidierenden Umgebung bei einer Temperatur von von etwa 649°C
 bis etwa 1093°C für einen Zeitraum von etwa 4 bis etwa
 40 Stunden, um eine Oberflächenschutzschicht auf Aluminiumoxid-Basis von hoher Vollkommenheit zu erzeugen.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 daß die Legierung wenigstens zwei Elemente enthält, die

- aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Y, Hf, La, Ce, Sc, Mg, Mn und Mischmetall besteht.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, 5 daß Hf und Y in der Legierung in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis etwa 0,5% vorliegen.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Hafnium in einer Menge von etwa 0,3 bis etwa 0,8% und Y in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 0,09% vorliegen.
- 5. Gegenstand mit verbesserter Oxidationsbeständigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß er nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 hergestellt wurde.

20

25

30

1

35

Verfahren zur Herstellung eines Superlegierungs-Gegenstands mit verbesserter Oxidationsbeständigkeit

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung der Beständigkeit von Superlegierungs-Materialien gegen einen Angriff von Umgebungseinflüssen, insbesondere gegen eine Hochtemperaturoxidation und Warmkorrosion.

Superlegierungen oder hochwarmfeste Legierungen auf Nickel-10 basis werden in Anwendungen, bei denen die Festigkeit bei hohen Temperaturen wichtig ist, in weitem Umfange verwendet. Bei den meisten derartigen Anwendungen sind gleichzeitig die Erfordernisse zu erfüllen, daß die Materialien oxidationsbeständig sowie beständig gegen eine Warmkorro-15 sion sein müssen. Superlegierungen auf Nickelbasis bestehen aus einer 🎢 -Matrix (Nickel-Feststofflösung), die eine Verstärkungsphase (Ni Al-Basis) enthält. Zusätzlich zu seiner Beteiligung bei der Bildung der Verstärkungs-" Phase trägt das Aluminium (das typischerweise in Mengen 20 von 3-7% vorliegt) in Superlegierungen auf Nickelbasis wesentlich zu deren Beständigkeit gegen Oxidation und Korrosion bei, indem es auf der Außenoberfläche von Gegenständen aus einer Superlegierung eine Schicht auf Aluminiumoxidbasis ausbildet, wenn diese oxidierenden Bedin-25 qunqen ausgesetzt werden. Es ist dabei erforderlich, daß eine gewisse Menge Chrom vorhanden ist, damit sich zuverlässig eine echte Aluminiumoxidschicht mit den Aluminiummengen bildet, die üblicherweise in Superlegierungen verwendet werden. Es scheint, daß Chromgehalte von mehr als 30 etwa 5% nötig sind.

Wenn sie einmal gebildet ist, schützt die Aluminiumoxidschicht die darunterliegende Superlegierung gegen Oxidationskorrosion, indem sie die Diffusion von Sauerstoff in das Substrat verhindert und die Diffusion der Substratmaterialien zur Außenoberfläche verhindert, wo sie mit der reaktiven Umgebung in Kontakt kommen würden. Eine Eigenschaft von Oberflächenschichten, die sich durch eine Reaktion mit der Umgebung ausbilden, besteht darin, daß sie üblicherweise einem parabelförmigen Wachstumsmuster folgen; die Anfangsgeschwindigkeit der Bildung des Films auf der blanken Oberfläche ist recht hoch, wobei die Geschwindigkeit jedoch parabelförmig absinkt, wenn die Dicke der Schicht zunimmt und die Reaktion des Substrats mit der Umgebung dadurch vermindert wird (die Wachstumsgeschwindigkeit ist der Oxiddicke umgekehrt proportional).

Es scheint zwei Hauptmechanismen zu geben, die die Schutzeigenschaften von Aluminiumoxidschichten während des Betriebs unwirksam machen. Wenn die Aluminiumschicht Verunreinigungen enthält, sind die Perfektion und die Dichte des Oberflächenfilms vermindert, und die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in das Substrat und der Substratmaterialien zu der Oberfläche nimmt zu. Der zweite Versagensmechanismus besteht im Abblättern der Aluminiumoxid-Oberflächenschicht. Das Abblättern wird üblicherweise durch die thermische Ausdehnung des Gegenstands bewirkt. Da das Metallsubstrat einen höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als die Aluminiumoxidschicht aufweist, wird die Oberflächenschicht unter Spannung gesetzt, wenn der oxidierte Gegenstand auf eine Temperatur erhitzt wird, die über der Temperatur liegt, unter der sich der Oxidfilm gebildet hatte (beim Abkühlen kommt es selbstverständlich zum umgekehrten Effekt).

30

35

15

20

25

Zur Lösung des Problems einer Verbesserung des Verhaltens der Oberflächenschicht wurde bisher versucht, die Substratzusammensetzung zu modifizieren, um die Tendenz zur Ausbildung von anderen Oxiden als Aluminiumoxid zu senken. Der Tendenz zum Abblättern wurde dadurch entgegengewirkt, daß man bestimmte sogenannte sauerstoff-aktive Elemente

in das darunterliegende Substrat einarbeitete.

5

10

15

20

25

30

35

In Verbindung mit der Entwicklung bestimmter Schutzüberzüge wurde festgestellt, daß die Überzüge aus sauerstoffaktiven Elementen, wie beispielsweise Yttrium, Lanthan,
Scandium, Hafnium, Silicium, Magnesium u.dgl. das Abblättern der Aluminiumoxidschicht beträchtlich verminderten.
Diese Überzüge sind in den US-PSen 3 542 530, 3 676 085,
3 754 903 und 3 928 026 diskutiert. US-PS 3 754 902 beschreibt eine Legierung für Konstruktionsteile, die zur
Verbesserung des Oxidationsverhaltens Y enthält.

Eine am gleichen Tag in den USA eingereichte parallele Anmeldung mit dem Titel "Gesteigerte Oxidationsbeständigkeit von Gegenständen aus einer Superlegierung durch Zugaben von Yttrium und Hafnium" beschreibt einen synergistischen Effekt, der bei Superlegierungs-Substraten beobachtet wird, wenn spezifische Kombinationen von Yttrium und
Hafnium anwesend sind.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit von Superlegierungen anzugeben, das die Herstellung von Gegenständen aus bestimmten Superlegierungen mit verbesserter Oxidationsbeständigkeit ermöglicht.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Zusammensetzungen der in das Verfahren eingesetzten Legierung sind in den Unteransprüchen 2 bis 4 beschrieben.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner auch einen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Superlegierungs-Gegenstand mit verbesserter Oxidationsbeständigkeit.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Beständigkeit 1 von Superlegierungs-Substraten des Typs, die Aluminiumoxid-Oberflächenschutzschichten ausbilden und die sauerstoff-aktive Elemente enthalten, wesentlich dadurch verbessert, daß man die Oberfläche der Superlegierung in 5 einer gesteuerten sauberen oxidierenden Umgebung voroxidiert, bevor man die Materialien ihrer Gebrauchsumgebung aussetzt. Es wird angenommen, daß diese Voroxidationsbehandlung die Bildung einer außerordentlich vollkommenen und dadurch besser schützenden Aluminiumoxid-Oberflächen-10 schicht gewährleistet und daß die Anwesenheit der sauerstoff-aktiven Elemente danach dazu dient, diese vollkommene Oberflächenschicht zu stabilisieren und ein Abblättern unter Betriebsbedingungen zu verhindern.

15

Die gemäß der vorliegenden Erfindung erreichbaren Ergebnisse werden unter Bezugnahme auf Testergebnisse mit einer Reihe von Legierungen diskutiert, deren Zusammensetzungen in Tabelle I angegeben sind. In Tabelle I sind die Leqierungen, die als Legierung A und Legierung B bezeichnet 20 werden, handelsübliche Superlegierungen des Standes der Technik, die von der vorliegenden Erfindung nicht umfaßt werden, da sie keine sauerstoff-aktiven Elemente in den für die vorliegende Erfindung erforderlichen Bereichen enthalten. Diese Legierungen bilden jedoch ebenfalls Alu-25 miniumoxid-Schutzschichten aus, da sie Aluminium und Chrom in den erforderlichen Mengen enthalten. Die anderen Legierungen in Tabelle I sind repräsentative Beispiele für solche Legierungen, auf die die vorliegende Erfindung angewandt werden kann; diese Legierungen weisen eine große 30 Variabilität im Hinblick auf ihre Grundzusammensetzungen auf, wobei alle Legierungen geringe Mengen von sowohl Yttrium als auch Hafnium enthalten.

Proben dieser Legierungen wurden in einem Warmkorrosions-Test bei 899°C untersucht, wobei eine Anordnung mit einem Brenner mit Luftführung verwendet wurde, der kontrollierte Mengen Schwefeldioxid zugesetzt wurden, um die Oberflächenumgebung zu simulieren. Die Proben wurden auf ihr Versagen untersucht, und zwar sowohl in frisch geschnitte-

nem Zustand und nach der Voroxidationsbehandlung für 24 Stunden bei 1038°C an der Luft.

10

15

20

25

30

35

	*										
	Sonst-tage*				1	1	•		ł	C,B,Zr	. 1
	H£	1 5	0.17	0.18	0.18	0.16	6	0.18	~0.2	1	ţ
	×	0.051	0.027	0.038	0.036	0.043	0.045	0.04	~0.1	l	
	8		ł	. 1	ŀ	!	1	i	ł	10.0	5.0
	밁	ł	!	;	i	I	ŀ	ł	ļ	2.0	1.5
	죓	ļ	;	ı	1	m	m	m	i	1	;
TABELLE I	ह्य	1.0	į	1.0	2.0	1	ł	4.0	1.0	ŀ	1
TA	휥	!	1.6	!	1	ŀ	;	ŀ	!	1.0	ŀ
	Ta	1.5	i	m	m	m	ស	ო	3.1	ŀ	12.0
	ßi	9.0	8.0	8.0	7.0	5.0	4	9	9.4	12.5	4.0
	됭	7.0	6.9	7.0	7.0	6.5	6.5	6.8	6.7	5.0	5.0
	비	12.0	11.9	8.6	12.0	12.0	12.0	3.0	6.8	0.6	10.0
	Z	Rest	=	=	=	=	=	F	=	=	=
	Legierung	2-88	2-108	2-153	2-155	2-204	2–205	2-203	597	Legierg. A	Legierg. B

* Begleitelemente alle Angaben in Gew.-%

TABETJE II

ERGEBNISSE DER BRENNER-WARMKORROSIONS-TESTS

Legierung	Scrie 1 wie erzeugt	Serie 2 voroxidiert*
2-88		216
2-108	120	216
2-153		800 Stop Test
2-155	192	800 Stop Test
2-204		800 Stop Test
2-205		800 Stop Test
597	180	288
2-203		216
Legierung λ	96	96
Legierung B	96	96

^{* 24} h bei 1038 °C voroxidiert vor dem Testen - Doppeltests

Tabelle II zeigt die erhaltenen Ergebnisse, und es ist zu erkennen, daß die Voroxidationsstufe wirksam die Lebensdauer der erfindungsgemäßen Proben um einen Faktor von wenigstens zwei oder drei erhöht. Das ist ein über-raschendes und unerwartetes Ergebnis und es wird der Ausbildung einer vollkommeneren, dichteren, reineren Aluminiumoxidschicht während der Voroxidationsbehandlung sowie der Sicherung dieser Schicht dank der Gegenwart der sauerstoff-aktiven Elemente in dem Material zugeschrieben.

10

15

20

25

30

35

Die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen in einem Zeitraum von 100 h bei 899°C sind in den Fig. 1, 2 und 3 veranschaulicht. Diese Figuren zeigen Schliffbilder, die bei einer 200-fachen Vergrößerung von den Legierungen 108, der bekannten Legierung A und der bekannten Legierung B aufgenommen wurden. Die Zusammensetzung der Legierung 108 unterscheidet sich kaum von den Zusammensetzungen der bekannten Legierungen A und B, abgesehen natürlich die Anwesenheit von Yttrium und Hafnium in den Mengen der vorliegenden Erfindung. Wenn man nunmehr die Fig. 1, 2 und 3 betrachtet, so ist zu erkennen, daß die erfindungsgemäße Legierung nach einem ähnlichen Testzeitraum unter identischen Bedingungen eine Angriffs-Tiefe von etwa nur einem Zehntel derjenigen zeigt, die bei der bekannten Legierung B zu erkennen ist, während die Dicke im Hinblick auf Legierung A nur ein Dreißigstel beträgt.

Die Schliffbilder zeigen den Grad der Verbesserung, der durch die Anwendung der erfindungsgemäßen Voroxidationsbehandlung auf eine spezielle Legierung, die die oben genannten Kriterien erfüllt, erreicht wird.

Die gemäß der vorliegenden Erfindung erhaltenen vielversprechenden Ergebnisse lassen es möglich erscheinen, daß Superlegierungen im unbeschichteten Zustand für bestimmte Triebwerks-Anwendungen verwendet werden können. Das hat

nicht nur wirtschaftliche Auswirkungen, sondern kann auch 1 zur Verbesserung anderer Eigenschaften führen. Es sei beispielsweise Fig. 4 betrachtet, die das thermomechanische Ermüdungsverhalten einer typischen Superlegierung auf Nickelbasis veranschaulicht, die im Einkristall-Zustand 5 getestet wurde (bekannte Legierung B). Die senkrechte Achse zeigt prozentuale Verformung, während die Horizontalachse die Zahl von Zyklen zeigt, die erforderlich sind, um ein Versagen durch Reißen innerhalb eines bestimmten Verformungsbereichs zu bewirken. Es ist zu erkennen, daß 10 die überlagerte Beschichtung das thermomechanische Ermüdungsverhalten negativ beeinflußt. Beispielsweise versagten bei einem Teil, das mit einer echten Verformung von + 0,6% zyklisch getestet wurde, die beschichteten Gegenstände bei etwa 5000 Zyklen, während die unbeschichte-15 ten Gegenstände bei etwa 15 000 Zyklen versagten. Somit kann bei Anwendungen, bei denen die thermomechanische Ermüdung ein limitierender Faktor ist, die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu beträchtlichen Vorteilen führen. 20

Eine weitere Anwendung der vorliegenden Erfindung besteht in der Eliminierung von Oxidation und Korrosion in den internen Luftkühl-Durchgängen. Die meisten Turbinentriebwerke verwenden luftgekühlte Turbinenschaufeln, bei denen 25 Luft durch Durchgänge in den Schaufeln zirkuliert, um die Außentemperatur der Schaufeln innerhalb vernünftiger Grenzen zu halten. Da die Oberflächen dieser inneren Kühldurchgänge relativ hohe Temperaturen erreichen können, ist es bisher übliche Praxis, die internen Durchgänge 30 unter Verwendung eines Schutzüberzugs zu beschichten, der üblicherweise vom Aluminid-Typ ist. Das Beschichtungsverfahren und die erforderliche destruktive Prüfung der überzogenen Proben zur Durchführung der Qualitätskontrolle tragen zu den Herstellungskosten der luftgekühlten 35 Triebwerksschaufeln beträchtlich bei. Die vorliegende

- Erfindung macht es sehr wahrscheinlich, daß dieser interne Beschichtungsprozeß überflüssig gemacht werden kann.
- 5 Andere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich für den Fachmann aus der Beschreibung und den Ansprüchen sowie aus den Figuren, die eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung illustrieren.

10 Es zeigen:

Fig. 1 ein Schliffbild eines Querschnitts durch die Legierung 108 nach dem Oxidationstest;

ein Schliffbild eines Querschnitts durch die bekannte Legierung Λ nach dem Oxidationstest;

Fig. 3 ein Schliffbild eines Querschnitts durch die bekannte Legierung B nach dem Oxidationstest; und

Fig. 4 eine graphische Darstellung, die das thermomechanische Ermüdungsverhalten von gemäß der vorliegenden Erfindung verarbeiteten Legierungen sowie einer bekannten Legierung zeigt.

Die vorliegende Erfindung ist auf Superlegierungen auf
Nickelbasis des Typs anwendbar, bei denen eine Aluminiumoxid-Oberflächenschicht ausgebildet wird. Um eine Aluminiumoxid-Oberflächenschicht auszubilden, müssen in der
Legierung wenigstens etwa 3% Aluminium in Kombination mit
etwa 5% Chrom vorliegen. Ein weiteres Erfordernis an die
Legierung ist, daß wenigstens ein sauerstoff-aktives Element aus der Gruppe, die aus Yttrium, Hafnium, Lanthan,

Cer, Scandium, Magnesium, Mangan und Mischmetall (Legierung von Seltenerdmetallen) besteht, in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 0,9% vorliegt. Vorzugsweise sind wenigstens zwei von diesen Elementen in einer Gesamtmenge im Bereich von 0,05 bis 0,5% vorhanden. Ganz besonders 5 bevorzugt ist es aufgrund der bisher vorliegenden Ergebnisse, daß die Elemente Yttrium und Hafnium in einer Mcnge von 0,01 bis 0,09% bei Yttrium und von 0,3 bis 0,8% bei Hafnium vorliegen. Das Verfahren der Erzeugung des Materials ist ohne Bedeutung, d.h. es kann nach Techniken 10 wie dem herkömmlichen polykristallinen Gießen, der Richtungsverfestigung, als Ein-Kristall oder durch Pulvermetallurgietechniken hergestellt worden sein, solange das sauerstoff-aktive Element gleichförmig im Material verteilt ist, insbesondere in Bereichen angrenzend an die 15 Oberflächen, wo ein Oxidations- und Korrosions-Schutz erforderlich ist.

Die Legierung sollte gereinigt sein, um alle Oberflächenoxide sowie Schmutz, Fett, Öl u.dgl. zu entfernen. Der
Gegenstand sollte dann in einer sauberen Umgebung bei einer Temperatur von von etwa 649°C bis etwa 1093°C für
einen Zeitraum von etwa 4 bis etwa 40 Stunden wärmebehandelt werden. Eine Oxidation bei niedrigeren Temperaturbereichen erfordert längere Zeiten als eine Oxidation bei
höheren Temperaturen, um eine Oxidschicht einer gleichen
Dicke zu erzeugen.

Die Oxidation kann an der Luft oder in einer anderen oxidierenden Umgebung erfolgen, beispielsweise in einer Mischung aus Sauerstoff und irgendeinem anderen Inertgas. Wie weiter oben angegeben wurde, haben wir ganz besonders gute Ergebnisse erhalten, wenn wir für eine Zeit von 24 Stunden bei einer Temperatur von 1038°C erhitzt haben, wobei es jedoch offensichtlich ist, daß andere Zusammensetzungen andere Zeiten und Temperaturen erfordern können, damit optimale Ergebnisse erhalten werden.

1 Es ist darauf hinzuweisen, daß die vorliegende Erfindung nicht auf die speziellen erläuterten Ausführungsformen beschränkt ist, sondern daß zahlreiche Veränderungen und Modifikationen möglich sind, ohne daß der Bereich des er-

5 findungsgemäßen neuen Konzepts verlassen wird, wie es durch die Ansprüche definiert wird.

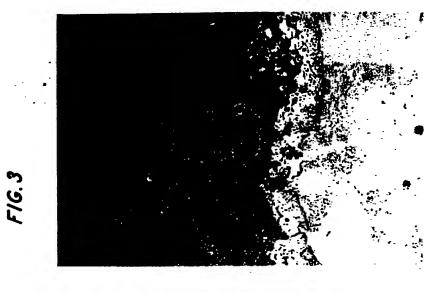
. 15 · - Leerseite -

•

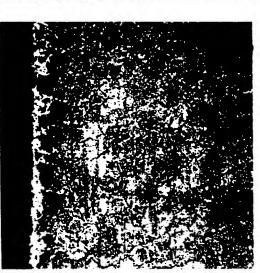
€!

•

Nummer: . Int. Cl.³: Anmeldetag: Offenlegungstag: 34 46 180 C 22 C 1/00 18. Dez mber 1984 4. Juli 1985







F/G.1



